

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019411

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C01B 21/064
C09K 3/14

(21)Application number : 11-185260

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 30.06.1999

(72)Inventor : MASUDA TOMOYUKI
SHIOI TSUNESUKE

(54) CUBIC BORON NITRIDE-BASE COMPOSITE GRAIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the lowering of grinding ratio due to the remarkable crushing of grains and the increase of dressing frequency due to the insufficient formation of fine cutting edges by dispersing a specified amount of hard fine particles.

SOLUTION: Hard fine particles are dispersed in cubic boron nitride grains by 1-50 vol.%, preferably 5-30 vol.%. The average particle diameter of the hard fine particles is 10 nm to 100 μ m, preferably 50nm to 1 μ m and the ratio of the particle diameter of the hard fine particles to the grain diameter of cubic boron nitride is preferably $\leq 1/3$. The hard fine particles may be fine particles of boride, silicide, carbide, nitride or carbonitride of Ti, Zr or Hf. Starting material comprising cubic boron nitride, a solvent and hard fine particles having a desired average particle diameter is held at high temperature and high pressure and the hard fine particles are incorporated into cubic boron nitride grains during the growth of cubic boron nitride to obtain the objective cubic boron nitride-base composite grains.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-19411

(P2001-19411A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード* (参考) |
|---------------------------|-------|----------------|--------------|
| C 0 1 B 21/064 | | C 0 1 B 21/064 | M |
| C 0 9 K 3/14 | 5 5 0 | C 0 9 K 3/14 | 5 5 0 D |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-185260

(22) 出願日 平成11年6月30日 (1999.6.30)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 増田 知之

長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工株式会社塩尻工場内

(72) 発明者 塩井 恒介

長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工株式会社塩尻工場内

(74) 代理人 100094237

弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 立方晶窒化ホウ素基複合粒子

(57) 【要約】

【課題】 研削比の向上及び微細な切れ刃の生成により、研削砥粒としての研削能力が向上した立方晶窒化ホウ素粒子を提供する。

【解決手段】 立方晶窒化ホウ素粒子内に、平均粒径1 nm～10 μmであり、かつ立方晶窒化ホウ素粒子径に対する微細粒子の粒径が3分の1以下の微細粒子を、1～50体積%分散させたことを特徴とする立方晶窒化ホウ素基複合粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】立方晶窒化ホウ素粒子内に硬質微細粒子が分散していることを特徴とする立方晶窒化ホウ素基複合粒子。

【請求項 2】立方晶窒化ホウ素粒子内に、硬質微細粒子を 1 から 50 体積% 分散させたことを特徴とする、請求項 1 記載の立方晶窒化ホウ素基複合粒子。

【請求項 3】立方晶窒化ホウ素粒子内に、平均粒子径として 10 nm ~ 10 μm であり、かつ立方晶窒化ホウ素の粒子径に対する硬質微細粒子の粒径が 3 分の 1 以下の範囲である硬質微細粒子を有することを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載の立方晶窒化ホウ素基複合粒子。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、六方晶窒化ホウ素粒子内に硬質微細粒子が分散していることを特徴とする立方晶窒化ホウ素基複合粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】立方晶窒化ホウ素は、ダイヤモンドに次ぐ硬さと、それを凌ぐ化学的安定性を持ち、研削・研磨・切削材としての需要が増大している。立方晶窒化ホウ素の製造方法は種々考案されているが、最も良く知られ、工業的にも利用されているのは、溶媒（触媒）の共存下で、六方晶窒化ホウ素を約 5.5 GPa、1600℃ 程度の高圧高温条件に保持して、立方晶窒化ホウ素に変換する方法である。この場合、溶媒（触媒）としては、アルカリ金属の窒化物、ホウ窒化物、またはアルカリ土類金属の窒化物、ホウ窒化物がよく知られている。特に Li_3N 、 Li_3BN_2 が有効な触媒とされている（例えば、米国特許第 3772428 号参照）。このような溶媒（触媒）を用いて得られる立方晶窒化ホウ素は、一般に異種微細粒子や結晶方位の異なる立方晶窒化ホウ素微細粒子などを含まない単結晶粒子である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の単結晶立方晶窒化ホウ素粒子を用いて研削や研磨を行う場合は、粒子が大きく破砕して研削比が低下したり、微細な切れ刃の生成が不十分で、ドレッシング回数が増大するといった点で問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の発明からなる。

(1) 立方晶窒化ホウ素粒子内に硬質微細粒子が分散していることを特徴とする立方晶窒化ホウ素基複合粒子。

(2) 立方晶窒化ホウ素粒子内に、硬質微細粒子を 1 から 50 体積% 分散させたことを特徴とする、(1) の立方晶窒化ホウ素基複合粒子。

(3) 立方晶窒化ホウ素粒子内に、平均粒子径として 10 nm ~ 10 μm であり、かつ立方晶窒化ホウ素の粒子

径に対する硬質微細粒子の粒径が 3 分の 1 以下の範囲である硬質微細粒子を有することを特徴とする、(1) 又は (2) に記載の立方晶窒化ホウ素基複合粒子。

【0005】本発明である立方晶窒化ホウ素基複合粒子が、優れた性能を示す理由は必ずしも定かではないが、大きな破砕に至らない理由としては、硬質微細粒子の存在により亀裂の伝播が阻止されたり、亀裂の進行方向が変化したりして、破壊エネルギーが変化する場合、或いは、硬質微細粒子の回りに残留応力が生じ、これにより破壊エネルギーが吸収される場合等が考えられる。また、微細な切れ刃の生成が促進される理由としては、粒子表面に露出した硬質微細粒子が破壊起点となり、硬質微細粒子間距離に応じた微小亀裂が生成するためと考えられる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、硬質微細粒子の平均粒径は、10 nm ~ 10 μm の範囲が好ましく、より好ましくは 50 nm ~ 1 μm である。硬質微細粒子の平均粒径が 10 nm に満たないと、硬質微細粒子の効果が十分に発揮されず、研削、研磨用砥粒として使用した場合に、微細な切れ刃の生成に難点があり、10 μm を越えると、粒子が大きく破砕する場合がある。また、立方晶窒化ホウ素の粒子径は、0.05 μm ~ 1 mm であり、立方晶窒化ホウ素の粒子径に対する硬質微細粒子の粒径は、3 分の 1 以下の範囲が好ましい。百万分の 1 に満たないと硬質微細粒子の効果が十分に発揮されず、研削、研磨用砥粒として使用した場合に、微細な切れ刃の生成に難点があり、3 分の 1 を越えると、粒子が大きく破砕する場合がある。更に、立方晶窒化ホウ素粒子内に含まれる硬質微細粒子は、1 ~ 50 体積% の範囲が好ましく、より好ましくは 5 ~ 30 体積% である。1 体積% に満たないと、硬質微細粒子の効果が十分に発揮されず、研削、研磨用砥粒として使用した場合に、微細な切れ刃の生成に難点があり、50 体積% を越えると、粒子が大きく破砕する場合がある。

【0007】本発明で用いる硬質微細粒子は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo 及び W のホウ化物、珪化物、炭化物、窒化物、炭窒化物、並びに Y 及びランタニド系希土類元素のホウ化物、珪化物、炭化物、窒化物、炭窒化物、並びに立方晶窒化ホウ素、ダイヤモンド、SiC、ZrO₂、Al₂O₃、Si₃N₄、AlN、MgO 等から選ばれる 1 種以上であるが、これらの固溶体、複合物、及び不定比組成の化合物等を用いても同様な効果が得られる。また、高温高圧下でこれらの微細粒子を生成する方法を用いても、同様の結果を得ることができる。本発明の立方晶窒化ホウ素基複合粒子は、六方晶窒化ホウ素、溶媒（触媒）、及び所望の平均粒子径を持つ硬質微細粒子からなる原料を、高温高圧下に保持し、立方晶窒化ホウ素の成長過程で立方晶窒化ホウ素粒子内に硬質微細粒子を取り込ませることにより得

ることが出来る。出発原料である六方晶窒化ホウ素としては、市販の六方晶窒化ホウ素粉末を使用できる。酸化ホウ素などの形で混入する酸素不純物は、六方晶窒化ホウ素から立方晶窒化ホウ素への変換を遅らせる事があるため、酸素量の少ない原料が望ましい。粒度は特に限定されないが、一般的には150メッシュ以下が好適である。粒度が大きすぎると溶媒（触媒）との反応性が低下する可能性があるからである。また、六方晶窒化ホウ素は、焼結体或いは熱分解性六方晶窒化ホウ素の板状体等を用いることもできる。

【0008】溶媒（触媒）も、出発原料の六方晶窒化ホウ素と同様に酸素不純物の少ないものが好ましい。粒度は特に限定されないが、一般的には150メッシュ以下が好適である。粒度が大きすぎると六方晶窒化ホウ素との反応性が低下するからである。本発明においては、公知の立方晶窒化ホウ素合成溶媒（触媒）を用いることができる。公知の立方晶窒化ホウ素合成溶媒（触媒）としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、イットリウム、ランタニド系希土類元素、スズ、鉛、亜鉛、アンチモン、アルミニウム、ケイ素及びカドミニウムの単体金属、それらを含む合金、窒化物、ホウ窒化物、アミド、イミド、有機化合物などを挙げることができる。これら溶媒（触媒）の添加量は、六方晶窒化ホウ素の分子数100部に対し、溶媒（触媒）を構成する金属元素の原子数の総計として2部以上、より好ましくは5～50部である。溶媒（触媒）の添加量が2部より少ないと十分に高い立方晶窒化ホウ素の変換率が得られず、また、5部より少ないと十分に高い変換率を得るのに長時間を要する。一方、50部を越えても変換率は一定の値より高くはならないため不経済であり、何れも好ましくない。原料中に含まれる硬質微細粒子の添加量は、変換率や所望の硬質微細粒子含有量、或いは硬質微細粒子の添加方法等によって種々変化するが、一般には原料中の六方晶窒化ホウ素より変換される立方晶窒化ホウ素の体積を予め見積もり、これを100部とし、これに対して1～50体積%の硬質微細粒子を含有させたい場合は、体積比として2～80部に相当する硬質微細粒子を添加するのが好ましい。原料中に、所望の硬質微細粒子含有量よりも多い硬質微細粒子を添加するのは、立方晶窒化ホウ素中に取り込まれない硬質微細粒子が合成塊中に残存するためである。

【0009】上記の六方晶窒化ホウ素、溶媒（触媒）及び硬質微細粒子を共存させる態様としては、好ましくはこれらの粉末を混合すれば良く、また、反応容器中に硬質微細粒子を含む六方晶窒化ホウ素層と溶媒（触媒）の層を交互に積層するような配置等にしても良い。実際には、六方晶窒化ホウ素、溶媒（触媒）及び硬質微細粒子を混合した後、1～2 t/cm² 程度の圧力で成形してから反応容器に充填する事が好ましい。原料粉末の取扱い性が向上すると共に、反応容器内での収縮量が減少

し、生産性が向上する効果があるからである。また、硬質微細粒子を効率良く立方晶窒化ホウ素粒子中に取り込ませるには、予め、溶媒（触媒）中に硬質微細粒子を所定量分散させておくが良い。

【0010】尚、上記成形体または積層体に前もって、立方晶窒化ホウ素の微粒をシードとして添加し、これを核として立方晶窒化ホウ素の結晶成長を促進させる方法もある。この場合、シード表面に硬質微細粒子を含む溶媒（触媒）を被覆しても良い。上記の成形体等は、反応容器中に充填し、周知の高温高压装置に装填され、立方晶窒化ホウ素の安定領域内の温度圧力条件下に保持される。この安定領域は、F. P. Bundy, R. H. Wentorf, J. Chem. Phys., 38 (5), 1144-1149. (1963) に示されている。保持時間は特に限定されず、所望の変化率が達成されるまでとするが、一般的には1秒～6時間程度で良い。上記安定領域に保持する事により、六方晶窒化ホウ素は立方晶窒化ホウ素に変換され、温度圧力条件を高くすれば100%に近い変換率を得る事も可能であるが、一般には六方晶窒化ホウ素、立方晶窒化ホウ素複合粒子を単離精製する。単離精製方法は特公昭49-27757号公報に記載されている方法を用いる事が出来る。例えば、合成塊を5mm以下に解砕した後、水酸化ナトリウムと少量の水を加え、300℃程度に加熱すると、六方晶窒化ホウ素が選択的に溶解するので、これを冷却後、酸で洗浄る過する事により立方晶窒化ホウ素が得られる。

【0011】

【実施例】不純物として酸素0.8重量%、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を除く金属不純物0.2重量%を含有する六方晶窒化ホウ素に、所定量の硬質微細粒子を分散させた種々の溶媒（触媒）を添加し混合した。尚、溶媒（触媒）の添加量は、六方晶窒化ホウ素の分子数100部に対し、溶媒（触媒）を構成する金属元素の原子数20部に相当する添加量とした。また、比較例として、硬質微細粒子を含まない表中の溶媒（触媒）を、実施例と同様に、六方晶窒化ホウ素の分子数100部に対し、溶媒（触媒）を構成する金属元素の原子数20部に相当する量を添加した。表中に示した硬質微細粒子の添加量は、六方晶窒化ホウ素の分子数100部に対する、硬質微細粒子の分子数である。これを1.5 t/cm² の圧力で26mmφ×32mmhの成形体とし、図1に示す反応容器内に収容した。図1に示す反応容器において、容器外壁1は伝圧体としてのパイロフィライトによって円筒状に作られ、その内側には黒鉛円筒体からなるヒーター2および隔壁材としてパイロフィライト8が配設されている。また、容器の上下端にはそれぞれ通電用鋼製リング3及び通電用鋼板4が配設され、その内側には、焼結アルミナ板5および伝圧体としてのパイロフィライト6が配設され、そしてそのパイロフィライト6および隔壁材としてのパイロフィライト8によ

って取り囲まれる空間が反応原料を収容する収容室7となっている。

【0012】この反応容器で、上記成形体を表中に示す条件で10分間処理した。得られた合成塊を、特公昭49-27757号公報に記載されている方法により、立方晶窒化ホウ素基複合粒子を単離精製した。尚、単離精製した立方晶窒化ホウ素基複合粒子の一部を乳鉢で粉碎し、X線粉末回折装置により、構成相を同定したところ、実施例に示す試料は全て、立方晶窒化ホウ素及び配合した硬質微細粒子以外の構成相を持たないことが判った。更に、硬質微細粒子として立方晶窒化ホウ素及びダイヤモンドを添加して得られた立方晶窒化ホウ素基複合粒子の断面を鏡面に研磨した後、大気中、530℃のN

粒度：170/200

集中度：100（砥粒率25vol%）

気孔率：30vol%

ボンド率：25vol%

フィラー：ホワイトアランダム（WA#220）・・・20%

砥石の寸法：205mmφ、5mmU、76.2H

立方晶窒化ホウ素基複合粒子を、ホウ珪酸ガラス及びフィラーと混合し、約5mm×3mm×30mmに成形した後、900℃、大気中で12時間焼成した。この焼結体をアルミホイールにはりつけて砥石を作製した。研削方法は、湿式平面トラバース研削、砥石周速2100m/分、テーブル速度15m/分、クロス送り2mm/パス、切り込み20μmとした。被削材はSKH-51を

aOH融液で2分間のエッチングを行った。このエッチング面の観察により、立方晶窒化ホウ素粒子内に含まれる硬質微細粒子の体積比を見積もった。硬質微細粒子として立方晶窒化ホウ素或いはダイヤモンド以外を添加した場合は、得られた立方晶窒化ホウ素基複合粒子の断面を鏡面に研磨した後、電子マイクロアナライザー（SEM）又は電子顕微鏡（TEM）による断面の観察を行い、この観察結果より、立方晶窒化ホウ素粒子内に含まれる硬質微細粒子の体積比及び粒子径を見積もった。また、得られた立方晶窒化ホウ素基複合粒子を用いてビトリファイドボンド砥石を作製し、砥粒性能の評価を行った。砥石の組成及び寸法は次に示す通りである。

【0013】

用いた。上記の条件において、平面研削盤を用いて立方晶窒化ホウ素基複合粒子の研削試験を行い、研削比（研削量/砥石の摩耗量）及びそのときの使用動力（W）を測定した。

【0014】

【表1】

| 番号 | 溶媒 種類 | 微細粒子 | | | 微細粒子 の体積比 (vol%) | 合成条件 | 研削比 | 動力値 (W) |
|-------|---|--------------------------------|---------|-----|------------------------|--------------|-----|------------|
| | | 種類 | 粒度 (μm) | 添加量 | | | | |
| 実施例1 | Li ₃ BN ₂ | TiN | 3 | 7 | 11 | 5.5GPa-1500℃ | 673 | 472 |
| 実施例2 | Li ₃ BN ₂ | TiN | 3 | 14 | 18 | 5.5GPa-1500℃ | 601 | 514 |
| 実施例3 | Ca ₃ B ₂ N ₄ | TiN | 3 | 7 | 10 | 5.5GPa-1500℃ | 658 | 483 |
| 実施例4 | LiNH ₂ | TiN | 3 | 7 | 10 | 4.5GPa-1400℃ | 581 | 427 |
| 実施例5 | Li ₃ BN ₂ | AlN | 3 | 7 | 11 | 5.5GPa-1500℃ | 651 | 479 |
| 実施例6 | Li ₃ BN ₂ | cBN | 3 | 7 | 9 | 5.5GPa-1500℃ | 761 | 418 |
| 実施例7 | LiNH ₂ | cBN | 3 | 7 | 9 | 4.5GPa-1400℃ | 683 | 415 |
| 実施例8 | LiNH ₂ | cBN | 3 | 4 | 6 | 4.5GPa-1400℃ | 415 | 452 |
| 実施例9 | LiNH ₂ | cBN | 3 | 14 | 18 | 4.5GPa-1400℃ | 605 | 433 |
| 実施例10 | Li ₃ BN ₂ | ZrN | 3 | 7 | 10 | 5.5GPa-1500℃ | 631 | 507 |
| 実施例11 | Li ₃ BN ₂ | HfN | 3 | 7 | 11 | 5.5GPa-1500℃ | 648 | 496 |
| 実施例12 | Li ₃ BN ₂ | Si ₃ N ₄ | 3 | 7 | 11 | 5.5GPa-1500℃ | 613 | 501 |
| 実施例13 | Li ₃ BN ₂ | TiB ₂ | 3 | 7 | 10 | 5.5GPa-1500℃ | 681 | 485 |

【0015】

【表2】

| 番号 | 溶媒 種類 | 微細粒子 | | | 微細粒子 の体積比 (vol%) | 合成条件 | 研削比 | 動力値 (W) |
|-------|-----------------------------------|----------------|----------------------|-----|------------------------|---------------|-----|------------|
| | | 種類 | 粒度 (μm) | 添加量 | | | | |
| 実施例14 | $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ | TiB_2 | 3 | 7 | 10 | 5.5GPa-1500°C | 664 | 490 |
| 実施例15 | Li_3BN_2 | ZrB_2 | 3 | 7 | 10 | 5.5GPa-1500°C | 651 | 494 |
| 実施例16 | Li_3BN_2 | TiC | 3 | 7 | 9 | 5.5GPa-1500°C | 687 | 428 |
| 実施例17 | Li_3BN_2 | WC | 3 | 7 | 8 | 5.5GPa-1500°C | 702 | 420 |
| 実施例18 | Li_3BN_2 | WC | 3 | 4 | 5 | 5.5GPa-1500°C | 558 | 541 |
| 実施例19 | Li_3BN_2 | WC | 3 | 14 | 19 | 5.5GPa-1500°C | 616 | 499 |
| 実施例20 | Li_3BN_2 | HfC | 3 | 7 | 9 | 5.5GPa-1500°C | 635 | 505 |
| 実施例21 | Li_3BN_2 | ZrC | 3 | 7 | 10 | 5.5GPa-1500°C | 652 | 486 |
| 実施例22 | Li_3BN_2 | SiC | 3 | 7 | 10 | 5.5GPa-1500°C | 613 | 511 |
| 実施例23 | Li_3BN_2 | diamond | 3 | 7 | 9 | 5.5GPa-1500°C | 820 | 405 |
| 実施例24 | LiNH_2 | diamond | 3 | 7 | 9 | 4.5GPa-1400°C | 735 | 420 |
| 実施例25 | LiNH_2 | diamond | 3 | 4 | 9 | 4.5GPa-1400°C | 584 | 453 |
| 実施例26 | LiNH_2 | diamond | 3 | 14 | 18 | 4.5GPa-1400°C | 681 | 433 |

【0016】

【表3】

| 番号 | 溶媒 | 微細粒子 | | | 微細粒子 の体積比 (vol%) | 合成条件 | 研削比 | 動力値 (W) | |
|-------|---|--------------------------------|---------|------|------------------------|------|--------------|------------|-----|
| | 種類 | 種類 | 粒度 (μm) | 添加量 | | | | | |
| 実施例27 | Li ₃ BN ₂ | TiN | | 0.1 | 7 | 10 | 5.5GPa-1500℃ | 613 | 495 |
| 実施例28 | Li ₃ BN ₂ | TiN | | 0.01 | 7 | 10 | 5.5GPa-1500℃ | 633 | 501 |
| 実施例29 | Li ₃ BN ₂ | MgO | | 3 | 7 | 9 | 5.5GPa-1500℃ | 629 | 481 |
| 実施例30 | Li ₃ BN ₂ | Al ₂ O ₃ | | 3 | 7 | 9 | 5.5GPa-1500℃ | 622 | 485 |
| 実施例31 | Li ₃ BN ₂ | YB ₆ | | 3 | 7 | 11 | 5.5GPa-1500℃ | 631 | 501 |
| 実施例32 | Li ₃ BN ₂ | SmB ₆ | | 3 | 7 | 10 | 5.5GPa-1500℃ | 597 | 482 |
| 実施例33 | Li ₃ BN ₂ | SmB ₄ | | 3 | 7 | 11 | 5.5GPa-1500℃ | 602 | 510 |
| 実施例34 | Li ₃ BN ₂ | ErB ₆ | | 3 | 7 | 9 | 5.5GPa-1500℃ | 611 | 490 |
| 実施例35 | Li ₃ BN ₂ | YbB ₆ | | 3 | 7 | 10 | 5.5GPa-1500℃ | 612 | 482 |
| 比較例1 | Li ₃ BN ₂ | — | | — | — | — | 5.5GPa-1500℃ | 431 | 562 |
| 比較例2 | Ca ₃ B ₂ N ₄ | — | | — | — | — | 5.5GPa-1500℃ | 433 | 593 |
| 比較例3 | LiNH ₂ | — | | — | — | — | 5.5GPa-1500℃ | 329 | 472 |

【発明の効果】本発明は、立方晶窒化ホウ素粒子内に硬質微細粒子が分散していることを特徴とする、従来にな

【図面の簡単な説明】

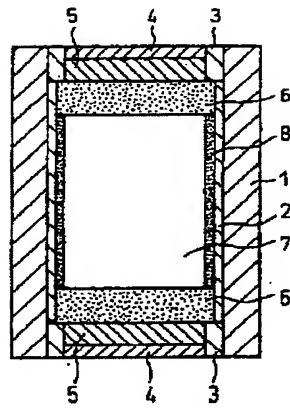
【図1】実施例に於いて、六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素に変換するために用いる反応容器の断面を示

す。

【符号の説明】

- 1 容器外壁
- 2 ヒーター
- 6、8 パイロフィライト
- 7 収納室

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)